

특2001-0080264

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C25D 7/06

(11) 공개번호 특2001-0080264
(43) 공개일자 2001년08월22일

(21) 출원번호 10-2001-7004959
(22) 출원일자 2001년04월20일
 변역문제출일자 2001년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/05382 (87) 국제공개번호 WO 2001/21859
(86) 국제출원출원일자 2000년08월10일 (87) 국제공개일자 2001년03월29일
(81) 지정국 국내특허 : 중국 대한민국 미국 베트남 싱가포르 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스

(30) 우선권주장 99-287652 1999년09월21일 일본(JP)
(71) 출원인 미쓰이 긴조구 고교 가부시카가이사 미야우라 신타이
 일본 도오코도 시나가와구 오사키 1쵸메 11방 1고
(72) 발명자 오바타신이치
 일본국사이타마켄아게오시히라이치1393-2미쓰이긴조구고교가부시카가이사소고켄큐쵸나이
 도바시마코토
 일본국사이타마켄아게오시히라이치1393-2미쓰이긴조구고교가부시카가이사소고켄큐쵸나이
(74) 대리인 특허법인 원전 임석재, 특허법인 원전 민병호

심사청구 : 있음

(54) 캐리어 박 부착 전해 동박 및 그의 제조방법과 그 캐리어 박 부착 전해 동박을 이용한 동 클래드 적층판

요약

캐리어 박과 동박과의 접합 계면에 유기계 재료를 사용한 캐리어 박 부착 전해 동박으로서, 전해 동박층을 미세 동 입자만으로 형성한 경우의, 접합 계면에서의 캐리어 박과 미세 동 입자만으로 구성된 동박층과의 박리를 안정화시키는 것을 목적으로 한다. 이 목적을 달성하기 위하여, (1) 접합 계면을 위해 배리어 동층을 형성하고, 그 배리어 동층 위에 미세 동 입자층을 형성한다. (2) 미세 동 입자층 위에 행하는 방청처리를 선회 전위가 -900mV(AgCl₂/Ag함조전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 사용하여 행한다. (3) 상기 (1) 및 (2)의 수법을 조합한 캐리어 박 부착 전해 동박을 사용하는 것이다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 캐리어(carrier) 박(箔) 부착 전해 동박(電解銅箔) 및 그의 제조방법과 그 캐리어 박 부착 전해 동박을 이용한 동 클래드(clad) 적층판에 관한 것이다.

배경기술

종래로부터, 필러블 타입(peelable type)의 캐리어 박 부착 전해 동박은, 기재와 열간 프레스 가공에 의해 적층한 후에, 캐리어 박 부착 전해 동박의 캐리어 박을 박리시켜 동 클래드 적층판으로서 사용하는 용도에 널리 이용되어 왔다. 이 때 캐리어 박과 동박과의 접합 계면에서의 박리가 불안정하여, 캐리어 박 부착 전해 동박의 취급(handling)시에 박리되는 것에서부터, 열간 프레스(press)가공후에 전혀 박리할 수 없는 것까지 존재하였다.

이들 문제를 해결하기 위하여 본 발명자들은 캐리어 박과 동박과의 접합 계면을 유기계제(有機系劑)를 사용하여 형성한 캐리어 박 부착 전해 동박의 사용을 제창하여 왔다. 이 캐리어 박 부착 전해 동박의 큰 특색은, 접합 계면의 박리강도가 낮은 레벨로 안정된 점에 있다. 이와 같은 캐리어 박 부착 전해 동박에 관한 기술적 사상을 구현화할 수 있게 되어, 지금까지 없었던 종류의 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조가 가능케 되었다.

그의 일종이 캐리어 박 위에 유기계 접합 계면을 형성하고, 그 유기계 접합 계면 위에 미세 동 입자만을 전착(電着)으로 형성하여 방청 처리를 한 캐리어 박 부착 전해 동박이다. 이 캐리어 박 부착 전해 동박은 다음과 같이 해서 프린트(print) 배선판 제조에 사용된다. 우선, 미세 동 입자로 구성된 전해 동박층을 기재(프리트레그: prepreg)와 적층하고, 열간 프레스 성형함으로써 동 글래드 적층판을 얻고, 여기서 캐리어 박을 박리한다.

그리고, 에텐대 에칭(etching)공정의 어느 하나의 단계에서, 미세 동 입자 위에 프린트 배선판으로 하였을 때의 도전체로 되는 벌크(bulk)동층을 동 도금수단을 이용하여 입자의 두께로 형성하고, 최종적으로 동상의 프린트 배선판으로 하는 것이다. 이것을 보다 미세한 회로의 형성이 요구되는 현재에 있어서는, 보다 미세한 회로를 형성하는데 매우 유효한 수법을 제공하게 된다.

그러나 이 전해 동박층을 미세 동 입자만으로 구성된 캐리어 박 부착 전해 동박에 관해서는 그의 접합 계면에 유기계제를 사용한 경우, 세심한 주의를 기울여서 제조 조건을 컨트롤하지 않으면 접합 계면에서 안정된 박리강도를 얻을 수 없는 상황에 있었다.

즉, 유기계 접합 계면을 형성하고, 미세 동 입자의 형성 및 방청을 목적으로 한 표면처리 공정을 거치는 동안에 유기계 접합 계면층이 손상을 받아, 계면에서의 박리강도에 영향을 주는 것이다. 이 현상을 상세히 조사한 결과, 접합 계면층의 유기계 재료가 감소하면 접합 계면에서의 캐리어 박층과 미세 동 입자로 구성된 동박층과의 접착 강도가 증가하여, 박리가 곤란하게 되는 것을 알 수 있게 되었다.

도면의 간단한 설명

도 1에는 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박의 단면 모식도를 나타내고 있다.

도 2에는 석출 전위와 접합 계면에 있어서의 박리 특성과의 관계를 나타내는 도를 나타내고 있다.

도 3에는 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조장치의 모식 단면을 나타내고 있다.

발명의 상세한 설명

그래서, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 위에서 기술한 제조단계에서의 접합 계면층의 유기계 재료가 감소한다는 현상이 방청원소를 도금처리하는 표면 처리 공정에서 생기고 있다는 것을 판명하였다.

따라서, 본 발명자들은 ①유기계 접합 계면층의 표면에, 표면 처리액의 배리어(barrier)로 되는 박막 동층을 형성한다. ②유기계 접합 계면층의 손상을 야기시키지 않는 표면 처리액을 사용한다. 상기 두가지 점을 목적으로 개발을 하여, 이하의 발명에 도달하게 되었다.

청구항 1에서는 캐리어 박층과 전해 동박층이 유기계 접합 계면층을 개재하여 층상(層狀)으로 맞붙어지고, 사용시에 용이하게 캐리어 박층을 박리할 수 있는 캐리어 박 부착 전해 동박 중에서, 미세 동 입자만으로 형성된 전해 동박층을 구비한 캐리어 박 부착 전해 동박으로서, 캐리어 박과, 그의 표면에 형성한 유기계 접합 계면층과, 그 유기계 접합 계면층 위에 형성한 박막 동층과, 그 박막 동층 위에 형성한 미세 동 입자층과, 그 미세 동 입자층 위에 형성한 방청층으로 이루어지는 캐리어 박 부착 전해 동박으로 하고 있다.

이 동박의 특색은, 유기계 접합 계면 위에 형성한 박막 동층을 구비하고, 이 박막 동층을, 뒤의 표면 처리 공정에서 사용하는 용액에 대한 배리어로 하고 있는 점에 특징을 가진 것이다. 도 1에 청구항 1에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박의 단면 모식도를 나타내고 있다. 이와 같은 구성의 캐리어 박 부착 전해 동박으로 하면, 배리어층이 표면 처리공정에서 사용하는 용액의 배리어로서 기능하고, 이 용액과 유기계 접합 계면과의 직접 접촉을 방지하여 유기계 접합 계면의 손상을 없애는 것이다.

배리어층으로서의 박막 동층은 표면 처리공정에서 사용하는 용액과의 접촉을 회피할 수 있는 두께이면 충분하며, 불필요하게 두꺼운 것으로 할 필요는 없다. 예컨대, 이 박막 동층이 3 μ m 이상의 두께를 가지면 일반적으로 말하는 극박(極薄) 동박의 벌크동 두께와 하등 다룬 바 없게 되고, 특별히 배리어 층이라고 칭할 필요성도 없어진다. 또, 배리어층은 뒤에 배리어층의 표면에 전착(電着) 형성되는 미세 동 입자에 대해서 석출사이트(析出site)를 제공하고, 유기계 접합 계면층에 미세 동 입자를 전착 형성하는 경우에 비하여 미세하고 치밀한 동 입자의 형성을 가능케 하는 역할도 수행한다.

따라서, 여기서 말하는 배리어층으로서의 박막 동층의 두께는 청구항 4에 기재한 바와 같이 0.5~1.0 μ m의 범위이면 된다. 여기서 하한치인 0.5 μ m로 한 것은 층 두께의 분석 한계에 의해 정해진 것이다. 따라서, 균일하게 박막 동층을 형성할 수 있으면 이 이하의 두께라도 문제없이 사용할 수 있다고 생각할 수 있다. 이 에 대하여 상한치는 특별히 한정해야만 하는 것은 아니지만, 이 이상의 두께로 되면 적층판으로 하여 캐리어 박을 박리한 후에 관찰되는 미세 동 입자층의 표면 형상이 미세 동 입자 단독의 경우와 비교하여 상이한 형상으로 되고, 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박의 사용상의 장점을 살릴 수 없게 되기 때문이다. 더욱이, 배리어층이 3 μ m 이상이나 되면 일반적인 극박 동박과 하등 다름이 없는 것으로 되기 때문이다.

이 청구항 1에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조는, 청구항 6에 기재한 바와 같이, 캐리어 박을 산세(酸洗)처리하여 청정화(淸淨化)하고, 그 표면에 유기계제(有機系劑)를 사용하여 접합 계면층을 형성하며, 그 접합 계면층 위에 전해법으로 박막 동층을 형성하고, 그 박막 동층 위에 전해법으로 미세 동 입자층을 형성하며, 그 미세 동 입자층 위에 방청층을 형성하는 것인 청구항 1에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조 방법으로 할 수 있다.

여기서 사용하는 캐리어 박에는 특별한 한정은 없으며, 일반적으로 사용할 수 있는 알루미늄박, 동박 그외의 금속박, 또는 도전성 유기막(有機膜) 등 목적에 따라 구분하여 사용하는 것이 가능하다. 유기 접합 계면층의 형성에는 이하의 유기계재를 사용하는 것이 유용하다. 그러나, 캐리어 박은 그 자체를 뒤에 용액 중에서 캐소드 분극하여, 전해법으로 미세 등 입자를 형성하기 때문에, 도전성을 갖는 상태의 것이 아니면 안된다.

캐리어 박의 산세처리란, 희(希) 황산, 희 염산 등을 사용하여 처리함으로써, 탈지(脫脂)하여 불필요한 산화 피막의 제거를 하고, 위의 유기계 접합 계면층, 박막 등층 등의 형성을 지장 없이 행할 수 있도록 하기 위한 전처리 공정이다.

여기서, 유기 접합 계면을 형성하는 유기계재는 카르복시벤조트리아졸 (carboxybenzotriazole) (이상 및 이하에서 「CBTA」 라고 칭하는 경우가 있다.)을 사용하는 것이다. 수많은 유기계재 중에서도, 카르복시벤조트리아졸을 사용함으로써 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박의 유기 접합 계면에서의 박리를 안정화시킬 수가 있는 것이다.

이상에 기술한 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 캐리어 박 위에 접합 계면층을 형성하는 방법에 관하여 기술하면서 설명하기로 한다. 캐리어 박 위의 접합 계면층의 형성은, 위에서 기술한 카르복시벤조트리아졸을 용매에 용해시키고, 그 용매 중에 캐리어 박을 침지시키거나 접합 계면층을 형성하려고 하는 면에 대한 샤워링(showering), 분무법, 적하법(滴下法) 및 전착법등을 이용하여 행할 수 있으며, 특별히 한정된 수법을 채용할 필요성은 없다. 이 때의 용매 중의 카르복시벤조트리아졸의 농도는, 농도 0.01g/ℓ ~ 10g/ℓ, 액온 20~60℃의 범위가 바람직하다. 카르복시벤조트리아졸의 농도는 특별히 한정되는 것은 아니고, 본래 농도가 높은 낮은 문제가 없는 것이다. 또, 카르복시벤조트리아졸의 도포는 상기한 형성 방법을 반복하여 행함으로써 복수회 도포하는 것도 가능하다. 이로써 보다 정밀도가 높은 접합 계면층의 두께 제어가 가능하게 된다.

일반적으로, 카르복시벤조트리아졸의 농도가 높을수록 카르복시벤조트리아졸이 캐리어 박 표면에 흡착하는 속도가 빨라진다고 한다. 기본적으로 카르복시벤조트리아졸의 농도는 제조라인의 속도에 따라 결정되는 것이다. 캐리어 박과 용매에 용해시킨 카르복시벤조트리아졸을 접촉시키는 시간도 제조라인의 속도로부터 결정되고, 실용적으로는 5~80초의 접촉시간으로 된다.

이런 것들을 고려한 결과, 하한치인 카르복시벤조트리아졸의 농도 0.01g/ℓ 보다도 낮은 농도로 되면, 단시간에서의 캐리어 박 표면으로의 흡착은 곤란하며, 더욱이 형성되는 유기 접합 계면층의 두께에 불균일이 생겨 제품 품질의 안정화가 불가능하게 되는 것이다. 한편, 상한치인 10g/ℓ 을 초과하는 농도로 하더라도 특별히 카르복시벤조트리아졸의 캐리어 박 표면으로의 흡착속도가 첨가량에 따라 증가하는 것은 아니어서, 생산 원가면에서 보아 바람직하다고는 말할 수 없는 것이다.

위에서 기술한 카르복시벤조트리아졸을 사용함으로써 유기 접합 계면층을 형성할 때의 양적 제어를 용이하게 하고, 캐리어 박과 전해 동박과의 접합 강도를 일정한 범위로 하는 것이 용이해 진다. 더욱이, 열적 안정성이 우수하고, 프레스 후의 박리강도의 안정성을 확보하는 것이 가능하게 된다.

캐리어 박과 전해 동박을 박리한 후에, 카르복시벤조트리아졸은 전해 동박의 표층에도 유기피막으로서 전사(轉寫)되고 있기 때문에 전해 동박의 방청층으로서의 역할도 수행하는 것으로 된다. 그리고, 이 유기피막은, 희 황산, 희 염산 등의 용액으로 산 세척함으로써 용이하게 제거하는 것이 가능한 것으로, 프론트 배선판의 제조공정에 악영향을 주는 일은 없다.

또한 중요한 것으로서, 여기서 기술한 카르복시벤조트리아졸이 동박층의 표면에 잔류하고 있다고 하더라도, 현 단계에서 동 클래드 적층판으로 가공하여 이후의 프론트 배선판의 제조공정에 존재하는 여러가지의 레지스트 도포, 에칭공정, 여러가지의 도금처리, 표면 실장(実装) 등의 공정에서 악영향이 없는 것이 확인되어 있다.

카르복시벤조트리아졸은 유기계로서, 본래 도전성 재료가 아니라 절연성을 가진 재료이다. 따라서 청구항 1에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박은, 앞에서 기술한 바와 같이 캐리어 박 자체를 음극으로서 분극하고, 캐리어 박 위에 형성한 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합 계면 위에 직접적으로 동을 전해 석출시킨 것으로, 접합 계면층을 통한 동전 가능한 상태로 할 필요가 있다. 즉, 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합 계면층의 두께에는 자연히 한계가 생겨, 적절한 박리강도의 확보를 가능케 하고, 더욱이 동층의 안정된 전해 석출이 가능한 두께로 할 필요가 있다.

따라서, 카르복시벤조트리아졸을 어떠한 농도의 용액으로서 사용하여, 어떠한 처리시간으로 접합 계면층을 형성하는가가 중요한 것이 아니고, 결과로서 형성된 접합 계면층의 두께, 바꿔 말하면, 접합 계면에 존재하는 카르복시벤조트리아졸의 양이 중요한데, 카르복시벤조트리아졸을 사용한 유기 접합 계면층의 두께가 바람직하게는 1nm~1μm의 범위에 있으면 된다.

여기에 나타난 유기 접합 계면의 두께 범위에서, 적절한 박리강도의 확보가 가능할 뿐만 아니라, 더욱이 동층의 안정된 전해 석출이 가능케 되는 것이다. 즉, 유기 접합 계면층에 사용하는 카르복시벤조트리아졸의 양(두께)이 하한치인 1nm를 일도는 두께에서는 유기 접합 계면층의 두께에 불균일이 생겨, 균일한 유기 접합 계면층의 형성이 곤란케 된다. 그 결과로서, 프레스 성형후의 안정된 적절한 박리강도를 얻을 수 없으며, 경우에 따라서는 캐리어 박을 박리할 수 없게 된다.

상한치인 1μm를 초과하면, 캐리어 박을 음극으로 하여 유기 접합 계면 위에 미세 등 입자를 형성하려고 하였을 때의 용전 상태가 불안정하게 되고, 미세 등 입자의 석출 상황이 불안정하여 균일한 두께의 전해 동층의 형성이 곤란케 되는 것이다.

여기서 말하는 「적절한 박리강도」란 JIS-C-6481에 준거하여 측정한 경우의 값이 1~100gf/cm의 범위의 것이라고 생각하고 있다. 이것은, 종래의 필러를 타입의 캐리어 박 부착 전해 동박의 사용 실험을 고려하여 경험상 얻어진 적정이라고 생각되는 캐리어 박과 전해 동박과의 계면에서의 박리강도(剝離強度)에, 상기 캐리어 박 부착 전해 동박의 사용자의 이상적인 요구치를 가미한 것으로서의 범위이다. 캐리어 박과 전

해 등박과의 계면에서의 박리강도가 낮을수록 박리작업은 용이해진다.

그러나, 박리강도가 1gf/cm 미만이면, 캐리어 박 부착 전해 등박의 제조시의 권취(捲取), 등 클래드 적층판의 제조시 등에 자연히 캐리어 박과 전해 등박이 부분적으로 박리하여 팽창, 어긋남 등의 불량 발생은 원인으로 된다. 한편, 박리강도가 100gf/cm 를 초과한 경우에는, 본 발명의 특징인 용이하게 캐리어 박을 박리할 수 있다는 특성(이미지)은 없어지고, 박리할 때에 특수한 박리장치를 사용하는 등의 수법이 필요하게 되는 것이다.

이상과 같이 해서, 유기 접합 계면을 형성한 후, 박막 등층의 형성이 행하여지게 된다. 유기 접합 계면 위에 전해법에 의해 박막 등층의 형성이 행해진다. 박막 등층 형성조(形成槽)에서는 황산등계 용액, 피로인산등계 용액 등의 용이온 공급원으로서 사용가능한 용액을 사용하고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 황산등계 용액이면 농도가 등 $30\sim 100\text{g/l}$, 황산 $50\sim 200\text{g/l}$, 액온 $30\sim 80^\circ\text{C}$, 전류밀도 $1\sim 100\text{A/dm}^2$ 의 조건, 피로인산등계 용액이면 농도가 등 $10\sim 50\text{g/l}$, 피로인산칼륨 $100\sim 700\text{g/l}$, 액온 $30\sim 60^\circ\text{C}$, pH $8\sim 12$, 전류밀도 $1\sim 5\text{A/dm}^2$ 의 조건으로 하는 등이다.

여기서는, 이 용액 중에 유기 접합 계면을 형성한 캐리어 박을 침지하고, 유기접합 계면을 형성한 캐리어 박의 면에 대하여 애노드 전극을 평행 배치하고, 캐리어 박 자체를 캐소드 분극함으로써, 박막 등층을 형성하는 등 층분은 유기계 접합 계면 위에 균일하고 또한 평활하게 전석(電析)시키는 것이다.

그리고, 박막 등층의 형성이 종료하면, 다음에는 박막 등층의 표면에 미세 등 입자를 형성하는 공정으로서, 미세 등 입자 형성조(形成槽)에 캐리어 박이 들어가게 된다. 미세 등 입자 형성조에서 행하는 처리를 더 세분화하면 박막 등층 위에 미세 등 입자를 석출 부착시키는 공정과, 이 미세 등 입자의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금공정으로 구성된다.

박막 등층 위에 미세 등 입자를 석출 부착시키는 공정에서는 앞에서 기술한 박막 등층 형성조에서 사용한 것과 동일한 용액을 등 이온의 공급원으로서 사용한다. 단, 박막 등층 형성조 내에서 사용되던 전해조건은 평활 도금조건이 채용되는 데 대하여, 여기에서의 전해조건은 버닝(burning)도금의 조건이 채용된다. 따라서, 등상은 박막 등층 위에 미세 등 입자들 석출 부착시키는 공정에서 사용하는 용액 농도는, 박막 등층 형성조 내에서 사용하는 용액 농도에 비하여 버닝 도금조건을 만들어내기 쉽도록 낮은 농도로 조정한다. 이 버닝 도금조건은 특별히 한정되는 것은 아니고, 생산라인의 특징을 고려하여 정해지는 것이다. 예를 들면, 황산등계 용액을 사용하는 것이면 농도가 등 $5\sim 20\text{g/l}$, 황산 $50\sim 200\text{g/l}$, 그 밖에 필요에 따른 첨가제(α -나프토퀴논, 닉스트린, 아교, 티오요소 등), 액온 $15\sim 40^\circ\text{C}$, 전류밀도 $10\sim 50\text{A/dm}^2$ 의 조건으로 하는 등이다.

미세 등 입자의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금공정은, 석출 부착시킨 미세 등 입자의 탈락을 방지하기 위하여 평활 도금조건에서 미세 등 입자를 피복하도록 등을 균일 석출시키기 위한 공정이다. 따라서, 여기서는, 앞에서 기술한 박막 등층 형성조에서 사용한 것과 동일한 용액을 등 이온의 공급원으로서 사용할 수 있다. 이 평활 도금조건은 특별히 한정되는 것은 아니고 생산라인의 특징을 고려하여 정해지는 것이다. 예를 들면, 황산등계 용액을 사용하는 것이면 농도가 등 $50\sim 80\text{g/l}$, 황산 $50\sim 150\text{g/l}$, 액온 $40\sim 50^\circ\text{C}$, 전류밀도 $10\sim 50\text{A/dm}^2$ 의 조건으로 하는 등이다.

그리고, 방청층의 형성에 대하여 설명한다. 방청층의 형성은 방청처리조에서 행한다. 방청층은 등 클래드 적층판 및 프린트 배선판의 제조과정에서 지장을 초래하는 일이 없도록 전해 등박층의 표면이 산화 부식하는 것을 방지하기 위한 것이다. 방청처리에 사용되는 방법은, 벤조트리아졸, 이미다졸 등을 사용하는 유기 방청, 또는 아연, 크로메이트, 아연합금 등을 사용하는 무기 방청의 어느 것을 채용하여도 문제는 없다. 캐리어 박 부착 전해 등박의 사용 목적에 맞춘 방청을 선택하면 된다.

유기방청의 경우는, 유기방청제를 침지 도포, 샤워링 도포, 전착법 등의 수법을 채용하는 것이 가능하게 된다. 무기방청의 경우는, 전해로 방청 원소를 전해 등박층의 표면 위에 석출시키는 방법, 그 밖에 소위 침착 석출법 등을 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 아연 방청처리를 행하는 것으로서, 피로인산아연 도금욕, 시안화아연 도금욕, 황산아연 도금욕 등을 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 피로인산아연 도금욕이면, 농도가 아연 $5\sim 30\text{g/l}$, 피로인산칼륨 $50\sim 500\text{g/l}$, 액온 $20\sim 50^\circ\text{C}$, pH $8\sim 12$, 전류밀도 $0.3\sim 10\text{A/dm}^2$ 의 조건으로 하는 것 등이다.

이들의 방법으로 청구항 1에 기재한 구성을 가진 캐리어 박 부착 전해 등박의 제조가 행해지게 된다. 그리고, 이들 캐리어 박 부착 전해 등박은, 주로 프린트 배선판 제조의 기초 재료로서 사용되게 된다.

여기서 말하는 등 클래드 적층판 또는 프린트 배선판이란, 편면기판, 양면기판 및 다층기판의 모든 층 구성의 개념을 포함하며, 더욱이 기재(基材) 재질은 리지드(rigid)계의 기판에 한하지 않고, 소위 TAB, COB 등의 특수 기판 까지도 포함하는 플렉스블(flexible) 기판, 하이브리드(hybrid) 기판등의 모든 것을 포함하는 것이다.

청구항 2에서는 캐리어 박과 전해 등박이 접합 계면층을 개재하여 층상으로 맞물려지고, 사용시에는 용이하게 캐리어 박을 박리할 수 있는 캐리어 박 부착 전해 등박으로서, 캐리어 박과, 그의 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합 계면층과, 그 유기 접합 계면층 위에 형성한 미세 등 입자층과, 그 미세 등 입자층 위에 석출전위가 $-800\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조전극)를 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 금속성분을 포함하는 도금층을 사용하여 형성한 방청층으로 이루어지는 캐리어 박 부착 전해 등박으로 하고 있다. 이것은 유기 접합 계면층의 손상을 일으키지 않는 표면 처리액을 사용한다고 하는 사고방식에 따라 만들어진 캐리어 박 부착 전해 등박이다.

즉, 청구항 2에 기재한 등박은 청구항 1에 기재한 등박과 달라서, 방청층의 형성에 사용하는 용액을 연구함으로써, 박막 등층을 형성하는 일이 없고, 유기계 접합 계면의 손상을 회피하여 제조한 캐리어 박 부착 전해 등박인 점에 특징을 가진다.

청구항 2에 기재한 구성을 가진 캐리어 박 부착 전해 등박은, 박막 등층의 형성을 제외하고, 청구항 1에

-900mV(AgCl₂/Ag 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용하여 형성한 방청층을 갖는 것이다.

따라서, 박막 동층의 효과와 -900mV(AgCl₂/Ag 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용하여 형성한 방청층의 효과가 중첩되고 있어, 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박의 효과를 보다 확실하게 하고 있는 것이다. 이 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조방법은, 청구항 1의 박막 동층의 형성을 한 것의 제조방법을 기본으로 하여, 방청 처리조의 형성에 있어, 청구항 2에서 기술한 -900mV(AgCl₂/Ag 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용한 것으로 하면 된다. 따라서, 상세히 설명하면 위에서 기술한 것과 중복 기재로 되기 때문에 상세한 설명은 생략하기로 한다.

또, 청구항 8에서는 청구항 3에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조방법으로서 캐리어 박을 산세 처리로 청정화하고, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 유기 접합 계면층을 형성하고, 그 유기 접합 계면층 위에 전해법으로 박막 동층을 형성하고, 그 박막 동층 위에 전해법으로 미세 동 입자층을 형성하고, 그 미세 동 입자층 위에 석출 전위가 -900mV(AgCl₂/Ag 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용하여 방청층을 형성하는 것으로 하되, 청구항 8 및 청구항 7에 기재한 제조방법의 특징을 아울러 가진 것으로 하고 있다. 이하 실시 형태를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

그리고, 청구항 9에서는 청구항 1~청구항 5에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박을 사용한 동 클래드 적층판의 제조방법으로서, 1매 또는 복수매를 포개 상면의 프리프레그의 최외층의 편면 또는 양면과, 이 캐리어 박 부착 전해 동박의 전해 동 박면이 접촉하도록 적층하고, 열간 프레스 성형하여 판상으로 하고, 최외층에 위치하는 캐리어 박을 박리한 후, 최외층에 위치하게 되는 미세 동 입자층 위에, 회로형성을 하였을 때에 도체로 되는 벌크 동층을 전해법 또는 무전해법으로 형성함으로써 얻어지는 편면 또는 양면 동 클래드 적층판으로서, 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박을 사용한 동 클래드 적층판에 관해서 기재하고 있다.

이 청구항 9에 기재한 편면 또는 양면 동 클래드 적층판은, 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박을 사용하여 통상의 편면 또는 양면 동 클래드 적층판의 제조 공정을 거쳐, 일단 판 상태로 한다. 그리고, 캐리어 박을 박리한다. 캐리어 박의 박리 후에는 적층판의 외층이 미세 동 입자층으로 되기 때문에, 그 위에 프린트 배선판으로 되었을 때의 전도체로 되는 벌크 동층의 형성을 할 필요가 있다.

이 벌크 동층의 형성에, 전해법 또는 무전해법을 사용하여 동층을 형성하는 것이다. 여기서 말하는 전해법 또는 무전해법이란, 특별히 방법을 한정되는 것이 아니고, 동의 균일 전착(電着) 또는 균일 석출이 가능한 것이면 된다. 이 때의 벌크 동층의 두께는, 프린트 배선판에 형성하는 회로의 미세 레벨 등의 요구 특성을 고려하여 목적에 따른 임의의 두께로 할 수 있다.

또한, 청구항 10에서는 청구항 1~청구항 5에 기재한 캐리어 박 부착 전해 동박을 사용한 다층 동 클래드 적층판의 제조방법으로서, 내층회로를 형성한 코어(core)재의 최외층의 편면 또는 양면과, 프리프레그를 개재하여 상기 캐리어 박 부착 전해 동 박의 전해 동 박면이 서로 대향하도록 적층하고, 열간 프레스 성형하여 판상으로 하고, 최외층에 위치하는 캐리어 박을 박리한 후, 최외층에 위치하게 되는 미세 동 입자층 위에, 외층 회로의 형성을 하였을 때에 도체로 되는 벌크 동층을 전해법 또는 무전해법으로 형성함으로써 얻어지는 다층 동 클래드 적층판으로 하고 있다.

여기서 말하는 다층 동 클래드 적층판이란, 청구항 9에 기재한 편면 및 양면 동 클래드 적층판 이외의 3층 이상 도체층을 갖는 동 클래드 적층판을 의미하는 것으로서 사용하고 있다. 따라서, 단열자 사이에서 특히 「실드판(shield板)」과 별개의 호칭을 갖는 4층판도 포함되는 개념으로서 사용하고 있다.

여기서 말하는 코어재란, 동 클래드 적층판을 에칭 가공하여 회로 또는 실드층 등을 형성한 것으로서, 다층 동 클래드 적층판으로 성형한 이후는 내용부를 구성하게 되는 것이다. 더욱이 이 코어재는 합상 1매가 사용되는 것은 아니고, 경우에 따라서는 복수매가 사용되게 되는 것이다. 일반적으로 6층판이라고 호칭되는 이상의 다층 동 클래드 적층판에서는 복수매의 코어재가 사용되게 된다.

기타, 기본적으로는 청구항 9에 기재한 동 클래드 적층판과 동일하기 때문에 중복한 기재로 되어 생략한다.

실시예

이하 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 동박의 제조방법 및 그 동박을 사용하여 동 클래드 적층판을 제조하고, 그 유기 접합 계면에서의 박리평가 결과를 나타냄으로써, 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다. 여기서는 도 1을 참조하면서 캐리어 박으로 전해 동박을 사용한 경우를 중심으로 설명하고, 본 발명에 관한 실시형태로서 최적이라고 생각되는 것에 대하여 설명한다.

본 실시형태에서 캐리어 박 부착 전해 동박(1)의 제조에 이용한 제조장치(2)는 도 3으로서 나타낸 것인데, 풀려나온 캐리어 박(3)이 공정 내를 사행(蛇行)주행하는 형태인 것이다. 여기서는, 캐리어 박(3)에 18μm 두께의 동금 3으로 분극되는 석출 박리박(析離箔)을 사용하며 캐리어 박(3)의 광택면(4)쪽으로 3μm 두께의 미세 동 입자층 석출시켜 전해 동박층(5)을 형성한 것이다. 이하, 각공의 조(槽)를 직렬로 연속 배치한 순서에 따라서, 제조조건을 설명한다.

풀려나온 캐리어 박(3)은, 최종로 산세 처리조(6)에 들어간다. 산세 처리조(6)의 내부에는 농도 150g/l, 액온 30℃의 희 황산 용액이 채워져 있으며, 침지 시간을 30초로 하여 캐리어 박(3)에 부착된 유기 성분을 제거하여 표면 산화피막을 제거하였다.

산세 처리조(6)를 나온 캐리어 박(3)은, 접합 계면 형성조(7)에 들어가게 된다. 접합 계면 형성조(7) 내에는 농도 5g/l의 카르복시벤조트리아졸을 함유하는 액온 40℃, pH 5의 수용액으로 채웠다. 따라서, 캐리어

박(9)은 주행하면서 상기 용액속에 30초 침지되고, 캐리어 박(3) 표면에 C8TA 접합 계면층(8)을 형성하였다.

C8TA 접합 계면층(8)의 형성이 이루어지면 계속해서 그 접합 계면 위에 박막 등층(9)의 형성이 행해진다. 박막 등층 형성조(10) 내부는 농도 150g/l 황산, 65g/l 동(銅), 액온 45℃의 황산동 용액으로 채웠다. 그리고, 상기 용액 속을 C8TA 접합 계면층(8)을 형성한 캐리어 박(3)이 통과하는 동안에 0.8mm 두께의 박막 등층(9)을 형성하는 동 성분을 상기 접합 계면 위에 균일하고 또한 평활하게 전석(電析)시키기 위하여, 도 3에서 나타난 바와 같이, C8TA 접합 계면층(8)을 형성한 캐리어 박(3)의 편면에 대하여 평판의 애노드 전극(11)을 평행 배치하고, 전류밀도 5A/dm²의 평활 도금조건으로 60초간 전해하였다. 이 때, 캐리어 박(3) 자체를 캐소드 분극하기 위하여 사행 주행하는 캐리어 박(3)과 접촉하는 텐션롤(tension roll:12)의 적어도 하나는 전류의 공급품으로서 사용하였다.

박막 등층(9)의 형성이 종료하면, 다음에는 박막 등층(9)의 표면에 미세 동 입자(13)를 형성하는 공정으로서, 미세 동 입자 형성조(14)에 캐리어 박(3)이 들어가게 된다. 미세 동 입자형성조(14) 내에서 행하는 처리는 벌크 등층(9) 위에 미세 동 입자(13)를 석출 부착시키는 공정(14A)과, 이 미세 동 입자(13)의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금공정(14B)으로 구성된다.

박막 등층(9) 위에 미세 동 입자(13)를 석출 부착시키는 공정(14A)에서는, 위에서 기술한 박막 등층 형성조(10)에서 사용한 것과 동일한 황산동 용액으로서, 농도가 100g/l 황산, 18g/l 동, 액온 90℃, 전류밀도 15A/dm²의 버닝도금 조건에서 7초간 전해하였다. 이 때, 평판의 애노드 전극(11)은, 도 3에 나타난 바와 같이, 박막 등층(9)을 형성한 캐리어 박(3)의 면에 대하여 평행 배치하였다.

미세 동 입자(13)의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금공정(14B)에서는, 앞에 기술한 박막 등층 형성조(10)에서 사용한 것과 같은 종류의 황산동 용액으로서, 농도 150g/l 황산, 65g/l 동, 액온 40℃, 전류밀도 5A/dm²의 평활 도금조건에서 30초간 전해하였다. 이 때, 평판의 애노드 전극(11)은, 도 3에 나타난 바와 같이, 미세 동 입자(13)를 부착 형성한 캐리어 박(3)의 면에 대하여 평행 배치하였다.

방청 처리조(15)에서는, 방청원소로서 -900mV보다 높은 석출전위를 가진 아연-니켈 욕을 사용하여 방청처리를 하였다. 여기서는, 아연 0.95g/l, 니켈 1.45g/l, 피로인산칼륨 100g/l로 하여, 방청처리조(15) 내의 농도 밸런스를 유지하는 것으로 하였다. 여기에서의 전해조건은, 액온 40℃, 전해시간 5초, 전류밀도 0.4A/dm²로 하였다.

방청처리가 종료하면, 최종적으로 캐리어 박(3)은 건조처리부(16)에서 전열기에 의해 분위기 온도 110℃로 가열된 노내를 40초에 걸쳐서 통과하고, 완성된 캐리어 박 부착 전해 등박(1)으로 하여 롤(roll) 모양으로 감았다. 이상의 공정에서의 캐리어 박(3)의 주행속도는 2.0m/분으로 하고, 각 조(槽) 마다의 공정사이에는 약 15초간의 수세 가능한 수세조(17)를 설치하여 세정하여, 전처리 공정의 용액을 가지고 들어가는 것을 방지하고 있다.

이 캐리어 박 부착 전해 등박(1)과, 150μm 두께의 FR-4의 프리프레그 2 매를 사용하여 양면 동 클래드 적층판을 제조하고, 캐리어 박층(3)과 전해 등박층(5)과의 접합 계면(8)에서의 박리강도를 측정하였다. 그 결과, 상기 박리강도는 가열전 5gf/cm(PS1이라 명한다), 180℃에서 1시간 가열후(PS2라 명한다)는 5gf/cm이었다. 본 발명자들은 또한, 여기서 사용한 조건으로 동일한 10 로트(lot)의 제품을 제조하고, 각각의 로트 사이의 상기 박리강도를 측정하여, 그 불균일을 구하였다. 그 결과, PS1의 로트 사이의 평균 박리강도는 5.12gf/cm, 표준편차 0.031, PS2의 로트 사이의 평균 박리강도는 5.14gf/cm, 표준편차 0.033으로 매우 안정된 측정결과가 얻어지고 있다.

또한, 이 캐리어 박(3)을 박리한 후의 양면 동 클래드 적층판의 양면에, 박막 등층(9)을 형성한 것과 동일한 용액을 사용하여 전류밀도 25A/dm²의 평활 도금조건으로 60초 동안 전해하고, 약 3μ 두께의 벌크 등층을 형성하였다. 그리고, 여기에 40μ 피치(pitch)의 미세 회로를 형성했는데, 매우 양호한 에칭 패턴(etching pattern)의 형성이 가능하였다.

(발명의 효과)

본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 등박은, 캐리어 박층과 미세 동 입자로 구성된 전해 등박과의 계면에서의 박리가 안정되어 작은 힘으로 용이하게 수행할 수 있다. 이와 같은 특성이 얻어짐으로써, 비로소 미세 동 입자만으로 구성된 전해 등박을 동 클래드 적층판의 제조에 사용하는 것이 가능케 되고, 새로운 프리트 배선판의 제조공정의 채용이 가능케 된다. 즉, 제조라인의 특성과 아울러, 에칭공정에서, 미세 동 입자 위에 임의 두께의 벌크 등층을 형성하는 것이 가능하며, 본 발명에 관한 캐리어 박 부착 전해 등박을 사용함으로써 보다 미세한 프리트 배선회로의 제조가 가능케 되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

캐리어 박층과 전해 등박층이 접합 계면층을 개재하여 층상(層狀)으로 맞붙여지고, 사용시에 용이하게 캐리어 박층을 박리할 수 있는 캐리어 박 부착 전해 등박 중에서, 미세 동 입자에 의해 형성된 전해 등박층을 구비한 캐리어 박 부착 전해 등박으로서,

캐리어 박과, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합 계면층과, 그 유기 접합 계면층 위에 형성한 박막 등층과, 그 박막 등층 위에 형성한 미세 동 입자층과, 그 미세 동 입자층 위에 형성한 방청층으로 이루어지는 캐리어 박 부착 전해 등박.

청구항 2

캐리어 박과 전해 등박이 접합 계면층을 개재하여 층상으로 맞붙여지고, 사용시에는 용이하게 캐리어 박을

박리할 수 있는 캐리어 박 부착 전해 등박으로서,

캐리어 박과, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합계면층과, 그 유기 접합 계면층 위에 형성한 미세 등 입자층과, 그 미세 등 입자층 위에 석출 전위가 $-900\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 사용하여 형성한 방청층으로 이루어지는 캐리어 박 부착 전해 등박.

청구항 3

캐리어 박과 전해 등박이 접합 계면층을 개재하여 층상으로 맞붙어지고, 사용시에는 용이하게 캐리어 박을 박리할 수 있는 캐리어 박 부착 전해 등박으로서,

캐리어 박과, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 형성한 유기 접합 계면층과, 그 유기 접합 계면층 위에 형성한 박막 등층과, 그 박막 등층 위에 형성한 미세 등 입자층과, 그 미세 등 입자층 위에 석출 전위가 $-900\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용하여 형성한 방청층으로 이루어지는 캐리어 박 부착 전해 등박.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

박막 등층의 두께는 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 인 캐리어 박 부착 전해 등박.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

석출 전위가 $-900\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층은, 산성 코발트 도금층, 알칼리성 코발트 도금층, 산성 주석 도금층, 산성 니켈 도금층, 알칼리성 니켈 도금층, 합금조성으로서 40wt% 이상의 니켈을 함유한 아연-니켈합금 도금층의 어느 하나인 캐리어 박 부착 전해 등박.

청구항 6

캐리어 박을 산세 처리로 청정화하고, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 유기 접합 계면층을 형성하고, 그 유기 접합 계면층 위에 전해법으로 박막 등층을 형성하고, 그 박막 등층 위에 전해법으로 미세 등 입자층을 형성하고, 그 미세 등 입자층 위에 방청층을 형성하는 것인 제1항에 기재한 캐리어 박 부착 전해 등박의 제조방법.

청구항 7

캐리어 박을 산세 처리로 청정화하고, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 유기 접합 계면층을 형성하고, 그 유기접합 계면층 위에 전해법으로 미세 등 입자층을 형성하고, 그 미세 등 입자층 위에 석출 전위가 $-900\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 이용하여 방청층을 형성하는 것인 제2항에 기재한 캐리어 박 부착 전해 등박의 제조방법.

청구항 8

캐리어 박을 산세 처리로 청정화하고, 그 표면에 카르복시벤조트리아졸을 사용하여 유기 접합 계면층을 형성하고, 그 유기 접합 계면층 위에 전해법으로 박막 등층을 형성하고, 그 박막 등층 위에 전해법으로 미세 등 입자층을 형성하고, 그 미세 등 입자층 위에 석출 전위가 $-900\text{mV}(\text{AgCl}_2/\text{Ag}$ 참조 전극을 사용한 경우의 값)보다 높은 단일 금속 또는 합금조성의 도금층을 사용하여 방청층을 형성하는 것인 제3항에 기재한 캐리어 박 부착 전해 등박의 제조방법.

청구항 9

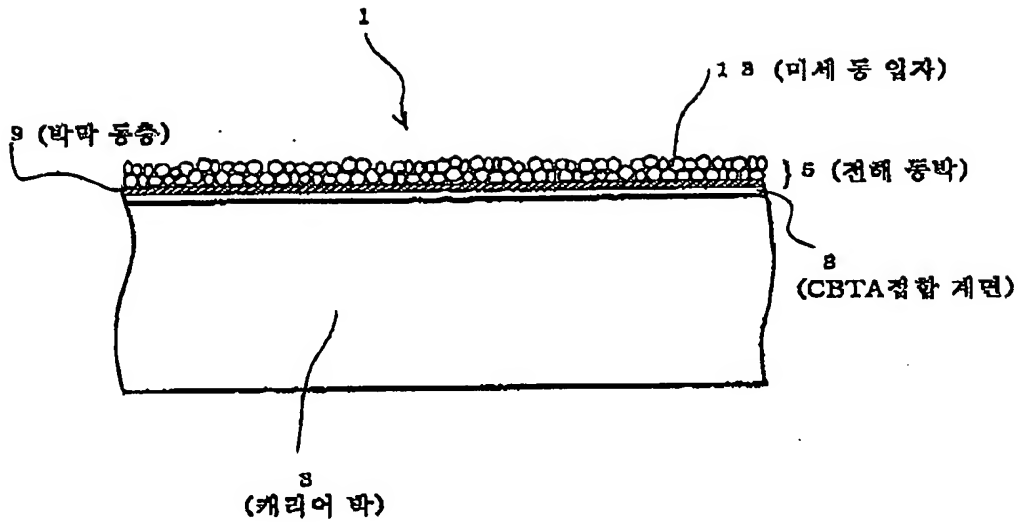
제1항 내지 제5항에 기재한 캐리어 박 부착 전해 등박을 사용한 등 클래드 적층판의 제조방법으로서, 1매 또는 복수매를 포개 상태의 프리프레그의 최외층 편면 또는 양면과, 상기 캐리어 박 부착 전해 등박의 전해 등박면이 접촉하도록 적층하고, 열간 프레스 성형하여 판상으로 하고, 최외층에 위치하는 캐리어 박을 박리한 후, 최외층에 위치하게 되는 미세 등 입자층 위에, 회로 형성을 하였을 때에 도체(導體)로 되는 벌크 등층을 전해법 또는 무전해법으로 형성함으로써 얻어지는 편면 또는 양면 등 클래드 적층판.

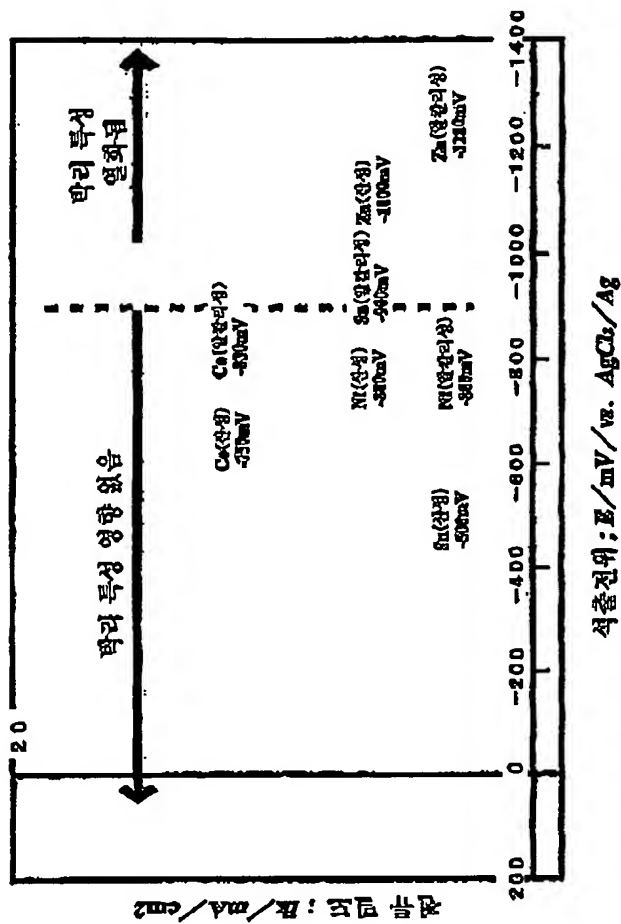
청구항 10

제1항 내지 제5항에 기재한 캐리어 박 부착 전해 등박을 이용한 다층 등 클래드 적층판의 제조방법으로서, 내층회로를 형성한 코어재의 최외층 편면 또는 양면과, 프리프레그를 개재하여 상기 캐리어 박 부착 전해 등박의 전해 등박면이 서로 대향하도록 적층하고, 열간 프레스성형하여 판상으로 하고, 최외층에 위치하는 캐리어 박을 박리한 후, 최외층에 위치하게 되는 미세 등 입자층 위에, 외층회로를 형성하였을 때에 도체로 되는 벌크 등층을 전해법 또는 무전해법으로 형성함으로써 얻어지는 다층 등 클래드 적층판.

도면

도면1





200

도표3

